

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-40537
(P2000-40537A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/54

識別記号

F I
H 0 1 M 10/54

テーマコード(参考)
5 H 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-209262

(22) 出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(71) 出願人 596125974
株式会社テック
愛知県名古屋市市中村区稲葉地町6丁目8番地の1
(71) 出願人 598099224
杉山 秀樹
岐阜県関市吉田町5番地
(72) 発明者 近藤 俊彦
愛知県名古屋市市中村区稲葉地町6丁目8番地の1 株式会社テック内
(74) 代理人 100085361
弁理士 池田 治幸 (外2名)

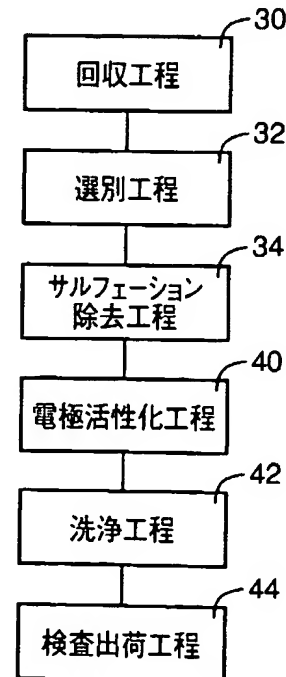
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 広範囲の中古鉛蓄電池を再生することができる再生方法を提供する。

【解決手段】 サルフェーション除去工程34において、直流パルス電流が鉛蓄電池の正極18から負極20に向かって流されることによりそれら正極18或いは負極20の表面に析出した硫酸鉛(PbSO₄)が減少させられると同時に、電極活性化工程40において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池10の電解液の少なくとも一部として用いられてその鉛蓄電池10の正極18が電気化学的ドーピングにより活性化されるので、中古鉛蓄電池10の選別範囲が拡大され、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池10に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極表面における硫酸鉛の析出によって容量が低下した鉛蓄電池の容量を回復させるための鉛蓄電池の再生方法であって、
直流パルス電流を前記鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流すことにより前記電極表面に析出した硫酸鉛を減少させる第1工程と、
水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を前記鉛蓄電池の電解液に用いて直流電圧を印加することにより該鉛蓄電池の陽極を電気化学的ドーピングにより活性化させる第2工程とを、含むことを特徴とする鉛蓄電池の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極の表面に形成された硫酸鉛の被膜により容量が低下した鉛蓄電池の再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】充電および放電を繰り返し行うことが可能な二次電池のうち、鉛蓄電池は、比較的安価であるため、電動車両などにおいて多用されている。たとえば、JIS C8701 (可搬蓄電池)、JIS D 5301 (自動車用蓄電池)、JIS D 5302 (自動車用小型蓄電池)、JIS D 5303 (電気車両用蓄電池)、JIS F 8101 (船用蓄電池)、JIS W 7301 (航空機用蓄電池)などに規定されたものがそれである。しかし、その使用時間がたとえば2〜3年程度の時間に到達すると、経時劣化によりバッテリーのあがりと呼ばれる、充電容量が大幅に減少する現象が発生し、その充電容量がたとえば当初の50%程度となると一般的に寿命という判断を行って新品に交換されるのが一般的である。

【0003】このような現象の原因のうちの主なものたとえば70〜80%程度の原因は、たとえば放電後の放置に起因して硫酸鉛 ($PbSO_4$) の大結晶が電極板の表面に形成されてその表面に硬い皮膜が形成される所謂サルフェーションの進行である。鉛蓄電池の容量を高めるために電極板はたとえば海綿状に構成されてその表面には多くの細孔が形成されているのが一般的であるが、上記のサルフェーションにより、固く結晶化して不導化された硫酸鉛が細孔を塞ぐために、充電および放電に寄与できる電力板の表面積が小さくなって容量を減少させるとともに内部抵抗を著しく上昇させてしまう。特に、硫酸鉛の析出によって放電可能な電極板面積が減少したにも係わらず、鉛蓄電池に対する負荷が一定の場合にはその反応が促進されて、鉛蓄電池に致命的なダメージを与えてしまうことが知られている。

【0004】上記のように容量が低下して寿命となった中古鉛蓄電池は、鉛を多量に含むことから一般産業廃棄物として簡単に処分することができないため、野積み放置される場合が多い。また、中古鉛蓄電池から鉛を回収

する金属回収処理を行うことは可能であるが、破碎選別、鉛の還元溶融、電気分解による精製などのための比較的大きな鉛精錬用の工場設備や大きな設備投資を必要とするため、費用などが嵩んで簡便に行うことが不可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、特許第2736243号公報 (平成10年4月2日発行) に記載されているように、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に添加することにより、その鉛蓄電池の陽極 (PbO_2) を電気化学的ドーピングにより活性化する技術が提案されるとともに、その上記炭素懸濁液は鉛蓄電池を再生させるための再生剤としても用いることが提案されている。しかしながら、このような炭素懸濁液を前記のような中古鉛蓄電池の電解液に補充する場合には確かに活性化が行われるが、それは硫酸鉛の析出によって覆われた電極板の残りの面積について行われるに過ぎず、硫酸鉛自体を除去するものではないことから、再使用可能な程度に再生できる中古鉛蓄電池の選別範囲をたとえば比重の範囲をサルフェーションが起きていと思われる1.24程度以上というように限定しないと、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることは極めて困難であるため、中古鉛蓄電池のうち比較的程度のよい一部の中古鉛蓄電池の再生にしか適用できなかった。

【0006】本発明は以上の事情を背景として為されたものであり、その目的とするところは、広範囲の中古鉛蓄電池を再生することができる再生方法を提供することにある。

【0007】本発明者等は以上の事情を背景として種々検討を重ねた結果、常時は使用されていないが緊急時には確実な起動が必要とされる緊急車両などの鉛蓄電池のサルフェーションの発生を防止することを目的として継続的或いは周期的に鉛蓄電池をたとえば10KHz程度の比較的高い周波数の直流パルス電流で充電する技術と、電極板の活性化を目的として炭素懸濁液を電解的に添加するという前記の技術とを組み合わせると、容量が大幅に低下している中古鉛蓄電池を好適に再生できるという事実を見いだした。すなわち、上記比較的高い周波数で充電することによって電極板の表面に析出していた硫酸鉛が除去されることにより電極板の表面のうちの充放電に寄与できる面積が回復し、且つ炭素懸濁液を電解的に添加することにより電極板を電気化学的ドーピングにより活性化することにより、新品の鉛蓄電池と同程度の容量に回復できると考えられるのである。本発明はかかる知見に基づいて為されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨とするところは、電極表面における硫酸鉛の析出によって容量が低下した鉛蓄電池の容量を回復させるための鉛

蓄電池の再生方法であって、(a) 直流パルス電流をその鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流すことにより前記電極表面に析出した硫酸鉛を減少させる第1工程と、(b) 水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に用いて直流電圧を印加することによりその鉛蓄電池の陽極を電気化学的ドーピングにより活性化する第2工程とを、含むことにある。

【0009】

【発明の効果】このようにすれば、第1工程において、直流パルス電流が鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流されることにより前記電極表面に析出した硫酸鉛が減少させられると同時に、第2工程において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池の電解液の少なくとも一部として用いられることによりその鉛蓄電池の陽極が電気化学的ドーピングにより活性化される。したがって、本発明によれば、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても新品の鉛蓄電池の容量と同程度まで復帰させることができることから、再生対象となる中古鉛蓄電池の選別範囲を従来では再生不能とされていた広範囲の中古鉛蓄電池まで拡大することができるので、リサイクルによって中古鉛蓄電池の廃棄物処理が大幅に軽減される。また、上記炭素懸濁液が電解液に加えられることにより鉛蓄電池の電極に硫酸鉛が付着することが防止されるので、直流パルス電流を定期的或いは継続的に流す必要がなくなる利点もある。

【0010】

【発明の他の態様】ここで、好適には、前記第1工程では、前記直流パルス電流を流すために前記蓄電池の端子電圧よりも十分に高い直流パルス電圧が付加されるものであり、その直流パルス電流は、矩形、正弦波、または部分円弧状の波形である。

【0011】また、好適には、前記第1工程の直流パルス電流は、鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって、12時間乃至24時間の間において流されるものである。このようにすれば、確実に硫酸鉛が電極の表面から除去される。

【0012】また、好適には、前記第1工程の直流パルス電流は、2KHz乃至12KHzの周波数を有するものである。12KHz以上であると硫酸鉛の除去効率が急速に低下する一方、2KHz以下であると硫酸鉛の除去時間がかかって作業能率が低下する。

【0013】また、好適には、前記第2工程の水系とは、純水系、希硫酸水溶液系、その他電解液中に添加して鉛蓄電池の性能を損なわない少量の電解質の添加水溶液系を含む。

【0014】また、好適には、前記第2工程の炭素懸濁液は、コロイド状懸濁液であり、炭素コロイド粒子の表面がカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などの親水基で化学的に修飾(Modification)されたものである。

【0015】また、好適には、前記第2工程の直流電圧の印加は、前記鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって電流が流れるように行われるものであって、一定の直流電圧、所定の周期で繰り返される直流パルスのいずれかが用いられる。

【0016】また、好適には、前記直流パルス電流を鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流す第1工程の実行前、実行中、或いは実行後において、前記水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に添加する第2工程が実行されるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0018】図1は、本発明の一実施例が適用される鉛蓄電池10の構成を説明する図である。図において、ケース12内には複数、例えば6個のセル14が隔壁16によって形成されており、各セル14内には、所定の間隔で配置された相対向する正極18および負極20がそれぞれ設けられている。そして、各セル14内には、正極18および負極20が十分に浸漬されるように、

(希)硫酸溶液から成る電解液22が充填されている。充電時の各セル14の電圧は約2Vであるので、6セルで構成された鉛蓄電池10の端子電圧は12Vであり、12セルで構成された鉛蓄電池10の端子電圧は24Vである。

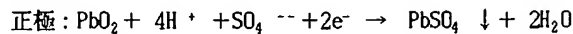
【0019】上記鉛蓄電池10の正極18は、良く知られているように、Pb製の板状電極に格子状の細隙を形成することにより表面積を拡大し且つその表面を電解的に酸化して二酸化鉛(PbO_2)の層を形成したチュードル形ブランテ式、Pb-Sb合金製の板状電極に多数の貫通孔を形成し且つその貫通孔の中にうず巻状の鉛リボンを含め入れたクロライド形ブランテ式、PbまたはPb-Sb合金の格子に二酸化鉛(PbO_2)または鉛の粉を充填して化成したペースト式、多数の隙間が形成されたエポナイト管の中心にPb-Sb合金製の芯金を貫通させ且つその芯金とエポナイト管の内周面との間に二酸化鉛(PbO_2)または鉛の粉を充填して化成したエポナイトクラッド式などにより構成される。また、上記鉛蓄電池10の負極20は、通常、上記ペースト式により構成される。いずれにしても、正極18は、少なくともその表面が活物質として機能する多孔質の二酸化鉛(PbO_2)から構成されているとともに、負極20は少なくともその表面がたとえば活物質として機能する多孔質の鉛(Pb)から構成されている。

【0020】以上のように構成された鉛蓄電池10は、数式1に示す反応式に従って放電され、また数式2に示す反応式に従って充電されるようになっている。それら数式1および数式2から明らかなように、放電時では、電解液22に含まれる硫酸が電極と結合して水が生成されるが、硫酸は水よりも比重が高いため、電解液22の

比重が低下する。反対に、充電時では、電極は水を取り込んで硫酸を放出するので、電解液22の比重が高くなる。電解液22として比重が1.25程度の硫酸水溶液(H_2SO_4)が用いられるが、完全に充電された新品の鉛蓄電池10のセル14内では、電解液22の比重が1.28程度となっている。

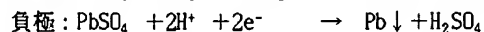
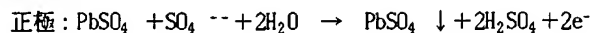
【0021】ここで、上記鉛蓄電池10に蓄えられる電気の容量すなわち残存容量(%)は、たとえば図2に示すように上記電解液22の比重と密接な関係があるの

(放電時)



【0023】

(充電時)



【0024】ところで、使用による充電および放電が所定期間繰返されたり、経時的な自然放電が所定期間継続されると、化学反応によって、正極18および負極20の電極板の表面に硫酸鉛(PbSO_4)が析出される性質がある。この硫酸鉛は、白く結晶化した硬い皮膜であって電子伝導性あるいはイオン伝導性を殆ど示さないため、その生成に伴って電極板の放電面積が減少して容量が減少する。このような容量の減少を示す電極板の白色化すなわちサルフェーションは、鉛蓄電池10の寿命を決定し、且つ内部抵抗を著しく上昇させて、充電時の発熱をも発生させる。一般に、電解液の比重が1.25以下ならば、上記サルフェーションが発生していると言われて

【0025】図3は、容量が低下した中古鉛蓄電池を再生するための工程を示している。先ず、回収工程30では、予め設定された流通経路に従って中古鉛蓄電池が回収される。次いで、選別工程32では、回収された中古鉛蓄電池のうち、電極板の歪曲や短絡などの再生不能なものを除去することにより、再生可能性のあるものたとえば自然放電による過放電状態となった鉛蓄電池を選別する。たとえば、比重が1.21以上のもの、解放電圧が1.2V用蓄電池で4V以上のもの、各セルの比重差が0.04以内であるものなどが、よく知られた電圧テスターや比重計などを用いて選別される。

【0026】続く、サルフェーション除去工程34では、図4に示すように、充電装置36に並列に接続された直流パルス発生装置38を用いて、充電電圧に直流パルス電圧が重畳されることにより、8～12時間程度の間、直流パルス電流が充電電流に加えられる。これにより電極板表面に析出した硫酸鉛が除去される。この除去とは、直流パルス電流が硫酸鉛の結晶の分子結合を緩めることによりその硫酸鉛を分解し、硫酸イオンを電解液22へ戻すことである。このことは、サルフェーション除去工程34による電解液22の比重の増加により確認

で、その比重を測定することにより鉛蓄電池10の充電状態を推測することができる。なお、図2から明らかなように、比重が1.28の30Ah(アンペア・アワー)の鉛蓄電池は比重が1.19の60Ah(アンペア・アワー)の鉛蓄電池と同じ仕事を行うことが可能となる。

【0022】

【数式1】

【数式2】

される。本実施例では、このサルフェーション除去工程34が第1工程に対応している。

【0027】上記直流パルス発生装置38は、たとえば2KHz乃至12KHz程度の周波数であって1～8A(アンペア)程度の直流パルス電流を正極18から負極20へ向かって流すために必要なパルス電圧を出力する。このパルス電圧は、鉛蓄電池10の定格端子電圧あるいは充電電圧よりも十分に高い値であって、手動により設定されるか、あるいは、上記直流パルス電流を目標値とするフィードバック制御によって自動的に出力される。なお、上記直流パルス電流値は、正極18あるいは負極20の電極板の単位面積当たりの値が所定の値となるように設定される。上記の直流パルス電流は、矩形パルスだけでなく、正弦波パルス波形や部分円弧状のパルス波形であっても差し支えない。

【0028】続く電極活性化工程40では、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を、上記サルフェーション除去工程34を経た中古鉛蓄電池の各セルの電解液にその1/12から1/3程度それぞれ添加した状態で、たとえば上記充電装置36による充電電圧あるいはそれと同極性の電圧を5～8時間印加する。これにより、中古鉛蓄電池の陽極18が電気化学的ドーピングにより活性化される。本実施例では、この電極活性化工程40が第2工程に対応している。

【0029】ここで、上記炭素懸濁液は、粒径1μm程度の人造黒鉛を焼成したものを正極とし且つ白金を負極として水中で7V程度の電圧を印加したときに得られた平均粒径が1μm以下のコロイドカーボン(炭素コロイド)を含むものであり、2.5～3.5のpHを有している。この炭素懸濁液は、純水系だけでなく、希硫酸水溶液系、その他電解液中に添加して鉛蓄電池の性能を損なわない少量の電解質の添加水溶液系であってもよい。また、好適には、上記炭素懸濁液は、上記1μm以下のコロイドカーボンを含むコロイド状態懸濁液であるが、そ

の炭素コロイド粒子の表面はカルボニル基、カルボキシル基、或いは水酸基などの親水基で化学的に修飾 (Modification) されたものである。

【0030】そして、洗浄工程42では、上記サルフェーション除去工程34および電極活性化工程40を経た中古鉛蓄電池の正極18および負極20やケース12の外部表面が洗浄された後、検査出荷工程44では、電圧および比重が予め設定された合格基準を示す規格に適合するか否か検査され、検査合格したものが出荷される。この合格基準は、たとえば、比重が1.26であり、12V用鉛蓄電池で電圧が12.8V程度である。

【0031】上述のように、本実施例によれば、サルフェーション除去工程34において、直流パルス電流が鉛蓄電池の正極18から負極20に向かって流されることによりそれら正極18或いは負極20の表面に析出した硫酸鉛が減少させられると同時に、電極活性化工程40において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池10の電解液の少なくとも一部として用いられてその鉛蓄電池10の正極18が電気化学的ドーピングにより活性化されるので、中古鉛蓄電池の選別範囲が拡大され、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができる。たとえば、上記電極活性化工程40では、硫酸鉛の除去効果が得られないため、比重が1.24以上の中古鉛蓄電池しか再生蓄電池として使用できるレベルまで再生できなかったのであるが、本実施例によれば、たとえば比重が1.21程度或いは電圧が12V用の中古鉛蓄電池で4V程度の中古鉛蓄電池でも、再生蓄電池として使用できるレベルまで再生可能となるのである。

【0032】また、本実施例によれば、上記電極活性化工程40において上記炭素懸濁液が電解液22に加えられることにより鉛蓄電池10の電極に硫酸鉛が付着することが防止されるので、直流パルス電流を定期的或いは継続的に流す必要がなくなる利点がある。

【0033】図5の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)は、サルフェーションが進行していた5個の12V用鉛蓄電池の工程毎の電圧変化を例示している。図5の(a)、(b)は、HOPPECKE社製の鉛蓄電池(4A0 915 105B/12V 300A 563 18/CCA(SAE) 500 AMPS)であり、図5の(c)は、MOLL DE KAMINA MLA社製の鉛蓄電池(8D0 915 105 B/12V 340A 60AH 56093/CCA(SAE) 480 AMPS)であり、図5の(d)、(e)は、MOLL DE KAMINA MLA社製の鉛蓄電池(4D0 915 105/12V 340A 70AH 56069/CCA(SAE) 570 A

MPS)である。図5において、単位はボルト(V)であり、*印は計測不能を示している。また、サルフェーション除去工程後の電圧および電極活性化工程後の電圧は、工程終了から1時間経過した時点での測定値である。

【0034】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施される。

【0035】例えば、図3における選別工程32の後において、電極活性化工程40を実行した後でサルフェーション除去工程34を実行してもよい。この場合でも、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができるという効果が得られる。

【0036】また、図3における選別工程32の後において、中古鉛蓄電池10のセル14内の電解液22に前記炭素懸濁液を所定量添加し、この状態で、前記充電装置36による充電と同時に前記直流パルス発生装置38から出力される直流パルス電流を正極18から負極20に向かって流すことにより、サルフェーション除去工程34と電極活性化工程40とを同時に行うこともできる。このようにすれば、作業工程に必要な時間が大幅に短縮される利点がある。

【0037】その他、一々例示はしないが、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例が適用される蓄電池の構成を説明する図である。

【図2】図1の鉛蓄電池における残存容量と電解液の比重との関係を説明する図である。

【図3】中古鉛蓄電池を再生させるための工程を説明する工程図である。

【図4】図3のサルフェーション除去工程に用いられる充電装置および直流パルス発生装置を説明する図である。

【図5】サルフェーションが進行していた5個の12V用鉛蓄電池の実際の電圧変化を例示する図である。

【符号の説明】

10：鉛蓄電池

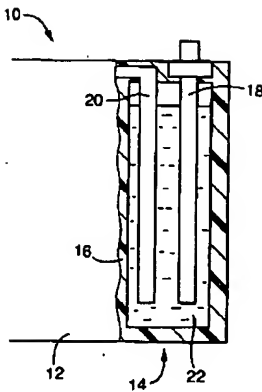
18：正極(陽極)

20：負極(陰極)

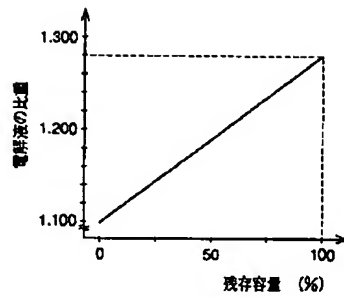
34：サルフェーション除去工程(第1工程)

40：電極活性化工程(第2工程)

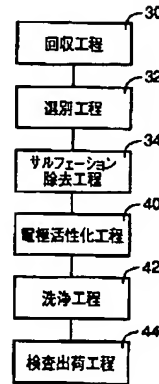
【図1】



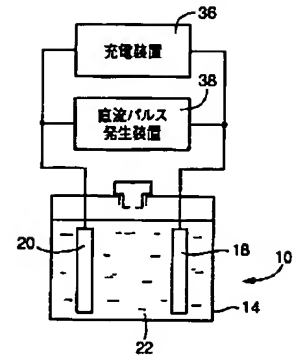
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

(a)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	11.05	12.78	13.045
負荷電圧	9.65	10.45	10.67
回復電圧	12.09	12.42	12.36

(b)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.651	14.29	13.03
負荷電圧	9.91	10.41	10.62
回復電圧	12.23	12.38	12.32

(c)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.51	13.097	13.01
負荷電圧	10.19	10.23	10.87
回復電圧	12.44	12.51	12.38

(d)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	6.951	12.815	12.817
負荷電圧	*	10.28	10.56
回復電圧	*	12.49	12.38

(e)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.38	12.67	13.055
負荷電圧	10.12	10.28	10.78
回復電圧	12.04	12.19	12.32

単位:V(ボルト)

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 秀樹
岐阜県関市吉田町5番地

Fターム(参考) 5H031 AA01 BB09 RR07